

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Oktober 2004 (28.10.2004)

PCT

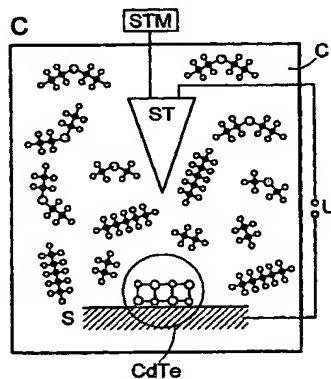
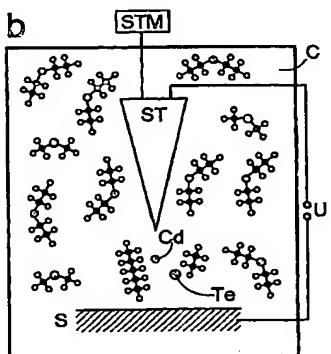
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/092442 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 16/44, 16/04 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HAHN-MEITNER-INSTITUT BERLIN GMBH [DE/DE]; Glienicker Strasse 100, 14109 Berlin (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/000748 (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 2004 (07.04.2004) (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SADEWASSER, Sascha [DE/DE]; Czerninski Strasse 7, 10829 Berlin (DE). GLATZEL, Thilo [DE/DE]; Königsweg 230 A, 14129 Berlin (DE). LUX-STEINER, Martha, Christina [CH/DE]; Wolzogenstrasse 8c, 14163 Berlin (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
- (30) Angaben zur Priorität: 103 18 440.6 15. April 2003 (15.04.2003) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTROCHEMICAL METHOD FOR THE DIRECT NANOSTRUCTURED DEPOSITION OF MATERIAL ONTO A SUBSTRATE, AND SEMICONDUCTOR COMPONENT PRODUCED ACCORDING TO SAID METHOD

(54) Bezeichnung: ELEKTROCHEMISCHES VERFAHREN ZUR DIREKTEN NANOSTRUKTURIERBAREN MATERIAL-ABSCHIEDUNG AUF EINEM SUBSTRAT UND MIT DEM VERFAHREN HERGESTELLTES HALBLEITERBAUELEMENT



(57) Abstract: Previously known methods for depositing a single material component especially in the nanometer range use an electric field between the probe tip of a microscope and the substrate, into which a precursor gas that is provided with a chemical compound containing said material component is introduced. The chemical compound is split under the effect of the field and the material component is released, said material component subsequently depositing on the substrate in the narrowly limited area located below the probe tip. The inventive method simultaneously or sequentially uses several precursor gases (PG), each of which is provided with a different chemical compound (DMCd, DETe) containing a different material component (Cd, Te) in a gas mixture having an adjustable mixing ratio. The material components (Cd, Te) eliminated from the different, split chemical compounds (DMCd, DETe) form a common chemical compound (CdTe) according to the selected mixing ratio, said common chemical compound (CdTe) being deposited on the substrate (S), allowing compound materials, especially also compound semiconductors, containing different material components to be deposited in a parameter-controlled manner at modifiable concentrations. Advantageously, a semiconductor component comprising photodiodes or light-emitting diodes can be composed of nanopoints which are provided with different spectral band gaps and are deposited in a nanostructured manner.

(57) Zusammenfassung: Die bekannten Verfahren zur Abscheidung einer einzigen Materialkomponente insbesondere im Nanobereich arbeiten mit einem elektrischen Feld zwischen der Sondenspitze eines Mikroskops und dem Substrat, in das ein Precursorgas mit einer die Materialkomponente enthaltenden chemischen Verbindung eingebracht wird. Unter Feldeinwirkung wird die chemische Verbindung aufgespalten und die Materialkomponente freigegeben, die sich dann im eng begrenzten Gebiet unter der Sondenspitze auf dem Substrat abscheidet. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden simultan oder sequenziell mehrere Precursorgase (PG) mit jeweils einer anderen, eine andere Materialkomponente (Cd, Te) enthaltenden chemischen Verbindung (DMCd, DETe) in einem Gasgemisch mit einem einstellbaren Mischungsverhältnis eingesetzt, wobei die aus den aufgespaltenen, verschiedenen chemischen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verbindungen (DMCd, DETe) herausgetrennten Materialkomponenten (Cd, Te) entsprechend dem gewählten Mischungsverhältnis eine gemeinsame chemische Verbindung (CdTe) eingehen, die auf dem Substrat (S) abgelagert wird. Somit können parametergesteuert Verbindungsmaterialien, insbesondere auch Verbindungen halbleiter, mit unterschiedlichen Materialkomponenten in veränderbaren Konzentrationen abgeschieden werden. Vorteilhaft kann ein Halbleiterbauelement mit Photodioden oder Leuchtdioden aus nanostrukturiert abgeschiedenen Nanopunkten mit unterschiedlichen spektralen Bandlücken aufgebaut sein.

Elektrochemisches Verfahren zur direkten nanostrukturierbaren Materialabscheidung auf einem Substrat und mit dem Verfahren hergestelltes Halbleiterbauelement.

5

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein elektrochemisches Verfahren zur direkten nanostrukturierbaren Materialabscheidung auf einem Substrat durch
10 Abscheidung zumindest einer Materialkomponente aus einer druck- und temperaturregelbaren Atmosphäre mit zumindest einem die Materialkomponente in einer Precursorverbindung enthaltenden Precursorgas unter dem Einfluss eines lokal eng begrenzten elektrischen Feldes, das spannungs- und zeitabhängig zwischen der bewegbaren, elektrisch leitenden Sondenspitze
15 eines berührungsfrei abtastenden Mikroskops und dem Substrat aufgebaut ist, wobei die Precursorverbindung oberhalb eines vorgegebenen Spannungsschwellwertes aufgespalten und die herausgetrennte Materialkomponente im Bereich der Sondenspitze auf dem Substrat abgelagert wird, und auf ein mit dem Verfahren hergestelltes Halbleiterbauelement.

20

Durch die Verwendung von Rastersondenmikroskopen, beispielsweise in einem Rastertunnelmikroskop (STM) oder Rasterkraftmikroskop (SFM oder AFM), kann die gezielte Manipulation von Materie auf der atomaren Skala realisiert werden, was insbesondere für die miniaturisierte Herstellung (Mikro-,
25 aber auch Nanobereich) von elektronischen Schaltungen und Bauelementen von großer Bedeutung ist. Dabei wird zwischen den abtragenden und den auftragenden Verfahren unterschieden. Eine Strukturierung mittels herkömmlicher Lithographieverfahren ist ab einer Größenordnung von unter 100 nm nicht mehr möglich. Da die abtragenden Verfahren insbesondere nicht
30 reversibel sind, gilt das Interesse zunehmend den auftragenden Verfahren. Aus dem Stand der Technik sind hier verschiedene Verfahren bekannt. Beispielsweise wird ein mit einem Wasserfilm als Elektrolyt benetztes

Halbleiter- oder Metall-Substrat durch den Einfluss einer auf ein Potenzial gegenüber dem Substrat gelegten Sondenspitze eines Rasterkraftmikroskops lokal oxidiert (Local Anodic Oxidation LAO). Weiterhin ist es bekannt, eine metallische Struktur auf einem metallischen Substrat lokal abzuscheiden, indem das Substrat vor der Abscheidung durch mechanischen Kontakt mit einer Sondenspitze lokal aktiviert wird. Bei der Nanodrucklithographie (Nanoimprint Lithography NIL) werden aufgedruckte Metall-Halbleiter-Metall-Strukturen aufgeschmolzen und in eine ebenfalls aufgeschmolzene, darüberliegende Kunststoffschicht eingedrückt und dann abgezogen. Dieses Verfahren, das allerdings ohne eine Sondenspitze arbeitet, kann beispielsweise zur Herstellung von Photodioden mit lateralen Abmessungen von unter 10 nm eingesetzt werden.

Neben der auch großflächig durchführbaren Elektrodeposition zur Abscheidung von Metallen auf Substraten ist weiterhin aus dem Stand der Technik das STM-CVD-Verfahren (Scanning Tunneling Microscopy assisted Chemical Vapor Deposition) bekannt, bei dem eine lokal eng begrenzte Abscheidung einer Materialkomponente, die durch den Einfluss eines lokal eng begrenzten elektrischen Feldes zwischen einer Sondenspitze und dem Substrat aus einer gasförmigen Precursorverbindung herausgetrennt wird, in festem Zustand erfolgt. Bei diesem Verfahren stellt das Substrat selbst keinen Reaktionspartner (wie bei der LAO), sondern dient ausschließlich als mechanischer Träger. Bezüglich dieses gattungsbildenden Verfahrens wird der nächstliegende Stand der Technik, von dem die vorliegende Erfindung ausgeht, in der **Veröffentlichung I** von F. Marchi et al.: „Direct patterning of noble metal nanostructures with a scanning tunneling microscope“ (J.Vac.Sci.Technol. B 18(3), 2000, pp 1171-1176) beschrieben. Das bekannte Verfahren dient der Abscheidung von Edelmetallspuren auf einem Substrat. Dazu wird ein Precursorgas (Vorläufergas) verwendet, das ein Edelmetall, beispielsweise Gold, Iridium oder Rhodium, als Materialkomponente in einer Precursorverbindung enthält (vergleiche insbesondere Figur 1 der Veröffentlichung I). In einer druckdicht abgeschlossenen Atmosphäre

(Vakuumkammer) wird das Precursorgas in den Spalt zwischen der elektrisch leitenden, das Substrat nicht berührenden Sondenspitze eines STM und dem Substrat, beispielsweise ein Siliziumsubstrat, geleitet. Durch serielles Erzeugen von mehreren Spannungspulsen oberhalb eines vorgegebenen Schwellwertes bei Raumtemperatur erfolgt ein Auftrennen der Precursorverbindung im lokal begrenzten Gebiet der Sondenspitze und damit eine Freigabe der abzuscheidenden Materialkomponente. Diese lagert sich dann im Bereich der Sondenspitze auf dem Substrat ab. Im elektrischen Feld erfolgt bei diesem bekannten Verfahren eine Aufspaltung der Precursorverbindung im Precursorgas. Die freigewordene Materialkomponente wird ohne weitere auftretende chemische Reaktion auf dem Substrat abgelagert. Aus der **Veröffentlichung II** von I.Lyubnitsky et al.: „Two mechanisms of scanning tunneling microscopy assisted nanostructure formation using precursor molecules“ (J.Vac.Sci. Technol. B 17(4), 1999, pp 1445-1450) ist es bekannt, mit dem STM-CVD-Verfahren auch einzelne Halbleitermaterialien abzulagern. Dieser Veröffentlichung ist insbesondere die chemisch-physikalische Begründung für die Anwendbarkeit des STM-CVD-Verfahrens zu entnehmen. Es werden zwei Prozessstufen unterschieden. In der ersten Prozessstufe wird die Aufspaltung der Moleküle im Precursorgas durch eine Anlagerung von Elektronen aus dem elektrischen Feld verursacht. In der zweiten Prozessstufe wird die Ablagerung der freigewordenen Materialkomponente unter Bildung von sehr kleinen Clustern, aber ohne weitere chemische Reaktion im elektrischen Feld unter Einfluss der feldinduzierten Oberflächendiffusion erreicht, wobei zuvor das Substrat mit einer Molekülschicht aus dem Precursorgas bedeckt worden ist. In allen genannten Verfahren wird somit nur ein einziges Precursorgas mit einer einzigen enthaltenen Precursorverbindung in die Atmosphäre über dem zu strukturierenden Substrat eingebracht. Es kommt unter dem Einfluss des elektrischen Feldes dann zu einer Spaltung der Precursorverbindung im Precursorgas und zur Abscheidung eines einzigen Elements auf dem Substrat.

30

Zusammenfassend sind den aus dem Stand der Technik bekannten STM-CVD-Verfahren insbesondere folgende Verfahrensparameter (die Tabelle ist

nicht als abschließend anzusehen) zu entnehmen (für die verwendete Abkürzungsterminologie gilt: „D“= Di, „T“= Tri, „M“= Methyl, „E“= Ethyl, „B“= Butyl usw.)

- 5 • abscheidbare Materialien: Cd, Si, Au, W, Mo, Cu, Ir, Rh, Fe, Ni
 - verwendete Precursorgase: DMCd, DCS (Dichlorsilan), SiH_4 , $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Cu}^I(\text{hfac})(\text{vtms})$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$
 - Druck der Precursorgase: 10^{-5} Pa – 1 Pa
 - fließender Strom Sondenspitze-Substrat: 10 pA – 10 nA
 - 10 • angelegte Spannung Sondenspitze-Substrat: -100 V bis + 20 V, wobei ein Schwellwert von +/- 1.7 V überschritten sein muss
 - Dauer des Spannungspulses: 10 ns – 6 min
 - Prozesstemperatur : Raumtemperatur (≈ 300 K)
- 15 Ausgehend von der oben beschriebenen Eigenschaft der bekannten STM-CVD-Verfahren, nur eine einzelne Materialkomponente ablagern zu können, ist die **Aufgabe** für die vorliegende Erfindung daher darin zu sehen, das gattungsgemäße Verfahren so auszubilden, dass auch chemische Verbindungen auf dem Substrat abgelagert werden können. Dabei soll das Verfahren
- 20 aber seine Einfachheit und seine Genauigkeit bei der Erzeugung von nanoskalierbaren Strukturen beibehalten. Es soll jedoch so flexibel durchführbar sein, dass auch unterschiedliche chemische Verbindungen in einem Verfahrensdurchlauf abgeschieden werden können. In mit dem Verfahren nach der Erfindung hergestellten Bauelementen soll insbesondere die Abschei-
- 25 dungsmöglichkeit von Verbindungshalbleitern und die damit verbundene hohe Flexibilität bei der Herstellung zum Tragen kommen.

- Als **Lösung** für diese Aufgabe ist bei dem elektrochemischen Verfahren zur direkten nanostrukturierbaren Materialabscheidung auf einem Substrat der
- 30 eingangs genannten Art deshalb erfindungsgemäß vorgesehen, dass mehrere Precursorgase mit jeweils einer anderen, eine andere Materialkomponente

enthaltenden Precursorverbindung in einem Gasgemisch mit einem einstellbaren Mischungsverhältnis simultan oder sequenziell eingesetzt werden und die aus den aufgespaltenen, verschiedenen Precursorverbindungen herausgetrennten Materialkomponenten entsprechend dem gewählten Mischungsverhältnis eine gemeinsame chemische Verbindung eingehen, die auf dem Substrat lokal abgelagert wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die beiden bekannten Prozessstufen bedeutsam erweitert und zusätzlich eine weitere Prozessstufe hinzugefügt. Durch den simultanen oder sequenziellen Einsatz mehrerer Precursorgase (oder äquivalent zum simultanen Einsatz durch den Einsatz eines gemischten Precursorgases mit mehreren, jeweils eine andere Materialkomponente enthaltenden Precursorverbindungen) werden im lokal begrenzten elektrischen Feld in der Gasphase in der ersten Prozessstufe nicht nur eine, sondern nunmehr eine Reihe von Materialkomponenten aus ihren jeweiligen Precursorverbindungen herausgetrennt. Diese herausgetrennten Materialkomponenten lagern sich dann jedoch nicht direkt als einfache, geclusterte Moleküle auf dem Substrat ab, sondern reagieren unter dem Einfluss des elektrischen Feldes zwischen Sondenspitze und Substrat entweder bereits in der Gasphase oder nach ihrer Abscheidung auf dem Substrat miteinander. Durch diese, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren neue Prozessstufe entsteht ein Material mit einer gemeinsamen chemischen Verbindung. Diese ist zuvor in dieser Form in keinem der Precursorgase enthalten, sondern lediglich ihre einzelnen Komponenten. Dabei ist aber die durch die chemische Reaktion gebildete gemeinsame Verbindung so stabil, dass sie nunmehr als eigenständiges Material auf dem Substrat unter dem räumlich begrenzten Einfluss des elektrischen Feldes abgeschieden wird. Dabei wird das auf die Sondenspitze bezogene Volumen des abgeschiedenen Materials in bekannter Weise durch die Größe, die Dauer und die Art der Spannung zwischen der Sondenspitze und dem Substrat bestimmt. Weiterhin kann die lokale Ablagerung auf die direkte Sondenspitzengröße beschränkt und damit bis in den Nanobereich dimensioniert sein, es können aber auch

- durch eine gesteuerte Bewegung der Sondenspitze während des Abscheidvorganges größere Strukturen hergestellt werden. Die Zusammensetzung des abzuscheidenden Materials wird durch das Materialkomponentenverhältnis im Gasgemisch und den Partialdruck bestimmt. Somit stellt
- 5 das erfindungsgemäße Verfahren ein neues Verfahren zur Materialherstellung dar, mit dem gleichzeitig bei der Herstellung auch noch mesoskopische Strukturen, und insbesondere auch Nanostrukturen, aus diesem Material erzeugt werden können.
- 10 Von besonderer Bedeutung in der elektronischen Schaltungs- und Bauelementetechnik sind Verbindungshalbleiter (beispielsweise II-VI, III-V und deren Ableitungen I-III-VI₂ und II-IV-V₂) aufgrund ihrer speziellen und einstellbaren Leitungseigenschaften. Unverbundene Halbleitermaterialien können bereits mit dem bekannten STM-CVD-Verfahren abgeschieden werden. Insbesondere die
- 15 Herstellung von Nanostrukturen in Form von Nanopunkten (sogenannte „Quantumdots“) und –linien führt hier zu neuen elektronischen Bauelementen (beispielsweise Single-Electron-Transistor) mit quantenphysikalischen Eigenschaften, die eine Reihe von Vorteilen erbringen und auf neue Art zu nutzen sind. Im Zusammenhang mit lichtempfindlichen Reaktionen sind Verbindungs-
- 20 halbleiter von besonderer Bedeutung und somit für die Herstellung von optoelektronischen und photoelektrischen Bauelementen besonders geeignet. Nach einer Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es daher vorteilhaft, wenn als Materialkomponenten Elemente der chemischen Gruppen V oder VI eingesetzt werden, die mit anderen Materialkomponenten der
- 25 Gruppen I, II, III und/oder IV zu einem Verbindungshalbleiter als gemeinsame chemische Verbindung miteinander reagieren. Dabei können beispielsweise entsprechend der Anzahl der eingesetzten Materialkomponenten binäre, ternäre, quaternäre, aber auch pentäre oder höher zusammengesetzte Reaktionsprodukte gebildet werden. Insbesondere kann nach einer nächsten
- 30 Erfindungsfortführung als Verbindungshalbleiter auch bevorzugt ein Chalkopyrit aus dem Materialsystem (Cu, Ag)(Ga, In, Al)(O, S, Se)₂ gebildet werden. Chalkopyrit-Verbindungshalbleiter zeichnen sich gegenüber dem

häufig verwendeten Silizium durch eine deutlich höhere Lichtabsorption aus, was bei einer gleichen Lichtempfindlichkeit zu einem geringeren Materialverbrauch und zu kleineren Strukturen führt.

- 5 Auf dem biotechnologischen Sektor und auch auf anderen Gebieten gibt es Anwendungen, die eine spektrale Empfindlichkeit, das heißt eine Empfindlichkeit der Halbleiterbauelemente für unterschiedliche Wellenlängen erfordern. Das Chalkopyrit-Materialsystem $(\text{Cu}, \text{Ag})(\text{Ga}, \text{In}, \text{Al})(\text{O}, \text{S}, \text{Se})_2$ [I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter] eignet sich aufgrund seiner variablen, die spektrale
- 10 Empfindlichkeit hervorrufenden Bandlücke bei partieller Substitution einzelner Materialkomponenten besonders zur Herstellung entsprechender Bauelemente. Die partielle Substitution kann gemäß einer nächsten Fortführung der Erfindung vorteilhaft dadurch erreicht werden, dass der Einsatz der Precursorgase und/oder deren Mischungsverhältnis im Gasgemisch während
- 15 eines Abscheidenvorgangs zeitlich variiert wird. Bei der Änderung des Mischungsverhältnisses während des Abscheidungs Vorganges bleiben die gleichen Materialkomponenten an der Bildung der gemeinsamen chemischen Verbindung beteiligt, allerdings in veränderlichen Konzentrationen. Die Änderung des Mischungsverhältnisses ist durch eine Änderung der Anteile der
- 20 Precursorgase und damit durch eine Änderung der Partialdrücke erreichbar. Desweiteren können aber auch die einzelnen Materialkomponenten während des Abscheidungs Vorganges ausgetauscht werden. Somit kann mit dem Verfahren nach der Erfindung in einem einzigen Verfahrensdurchlauf sowohl die Art der beteiligten Materialkomponenten (leitend oder halbleitend) als auch
- 25 deren Konzentration in der gemeinsamen chemischen Verbindung zur Herstellung unterschiedlicher Materialverbundaufbauten auf äußerst einfache Weise variiert werden. Diese Parametervariationen und auch die bereits weiter oben erwähnten Variationen der elektrischen Feldgrößen können nach einer nächsten Erfindungsausgestaltung bevorzugt in Abhängigkeit von der
- 30 abzuscheidenden gemeinsamen chemischen Verbindung rechnerunterstützt ermittelt und gesteuert werden. Weiterhin steuert das Substrat bei dem Verfahren nach der Erfindung keine Komponenten zum abzuscheidenden

Material bei und erfüllt nur tragende oder auch elektronische Funktionen, die beispielsweise beim Auslesen elektrischer Signale benötigt werden. Somit können in ihrer Festigkeit und Oberflächemorphologie nahezu beliebige Substrate verwendet werden. Insbesondere kann neben der Verwendung von festen Substraten nach einer anderen Ausgestaltung des Verfahrens nach der Erfindung das Substrat sogar flexibel sein, wodurch sich eine Erweiterung der Anwendungspalette ergibt.

Mit dem Verfahren nach der Erfindung können Nanopunkte oder Nanolinien auf einem Substrat abgeschieden werden, die beispielsweise aus II-VI, III-V, aber auch aus I-III-VI₂, II-IV-V₂ etc. Halbleitern bestehen. Als Beispiele sind zu nennen: CdSe, ZnSe, ZnS, GaAs, InP, GaAlAsP, CuGaSe₂, CuInS₂. Dazu werden bekannte Precursorverbindungen in den das Gasgemisch bildenden Precursorgasen eingesetzt, beispielsweise zur Bereitstellung der einzelnen Materialkomponenten aus (Tabelle nicht abschließend) :

Gruppe-I-Elemente:	Cu ^I (hfac)(vtms) [= Hexafluoroacetylacetonat Cu(I) Vinyl-trimethylsilan]
Gruppe-II-Elemente:	DMZn, DEZn, DMCd, DECd
Gruppe-III-Elemente:	TMAI, TEAI, TMGa, TEGa, TIBGa, TMIn
Gruppe-IV-Elemente:	SiH ₄ , GeH ₄
Gruppe-V-Elemente:	PH ₃ , AsH ₃ , DMA _s , TMA _s , DEA _s , TBA _s und
Gruppe-VI-Elemente:	DMTe, DMDTe, DMS, DES, MSH (Methylmercaptan), DESe, C ₄ H ₄ Se, H ₂ S, H ₂ Se.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren mit seiner Möglichkeit, aus einer chemischen Reaktion hervorgegangene Verbindungsmaterialien in nahezu beliebigen Strukturen auf einem Substrat abscheiden zu können, ist vielfältig in den unterschiedlichsten Anwendungen einsetzbar. Bereits weiter oben wurden photoelektrische Anwendungen angesprochen, bei denen es auf die Lichtempfindlichkeit der hergestellten Strukturen ankommt. Neben der lichtabsorbierenden Eigenschaft von Verbindungshalbleitern spielt auch das

30

Emittieren von Licht in der Anwendung eine bedeutende Rolle, z.B. in Leuchtdioden (Light Emitting Diode, LED) oder Halbleiterlasern. Ein elektronisches Halbleiterbauelement, das bevorzugt mit dem zuvor erläuterten elektrochemischen Verfahren hergestellt wird, kann daher vorteilhafterweise als lichtabsorbierende Photodiode oder als lichtemittierende Leuchtdiode oder als Array davon ausgebildet sein. Dabei können die Dioden vorteilhaft auch als lichtabsorbierende oder -emittierende Verbindungshalbleiter strukturiert abgeschieden werden. Da die Farbe des absorbierten respektive emittierten Lichts von der Bandlücke des Materials bestimmt wird, kann durch die Zusammensetzung des abgeschiedenen Verbindungshalbleiters diese vorteilhaft eingestellt werden. Weiterhin ist für eine vielfältige Anwendbarkeit eine Ausbildung als Array vorteilhaft, dessen Photo- oder/und Leuchtdioden eine unterschiedliche spektrale Absorptions- respektive Emissionsfähigkeit aufweisen. Dabei kann das Array bevorzugt einen regelmäßig wiederholten Aufbau aus mehreren Photo- oder/und Leuchtdioden mit unterschiedlicher spektraler Absorptions- respektive Emissionsfähigkeit aufweisen. Schließlich kann das Array noch zu einem kompakten Modul aufgebaut werden, wenn vorteilhafterweise eine isolierende Oxidschicht zwischen den einzelnen Photo- oder/und Leuchtdioden und eine halbleitende Deckschicht mit den Photo- oder/und Leuchtdioden entgegengesetzter Ladungsleitung vorgesehen ist.

Beispielsweise kann in der Biotechnologie ein nanoskaliertes Photodiodenarray verwendet werden, das, aufgebracht auf einem biologischen oder biologisch verträglichen Substrat, als künstliche Retina im menschlichen Auge arbeitet. Somit bietet sich bevorzugt ein mit dem elektrochemischen Verfahren nach der Erfindung hergestelltes Halbleiterbauelement an, das durch eine Ausbildung als spektrales Photodiodenarray aus Nano-Photodioden mit unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit gekennzeichnet ist, bei dem die einzelnen Nano-Photodioden durch eng benachbartes Abscheiden von Nanopunkten aus variierbaren Gasgemischen mit halbleitenden Chalkopyriten gebildet werden. Die Abscheidung kann auf einem Substrat mit den Nanopunkten entgegengesetzter Ladungsleitung erfolgen, sodass die

einzelnen Photodioden frei kontaktierbar bleiben. Es ist aber auch möglich, dass anschließend eine Isolation der Nanopunkte erfolgt, z.B. durch isolierendes Oxidieren in den Zwischenräumen der Nanopunkte. Somit ist die Kontaktierung der Nano-Photodioden bereits vorgeformt. Desweiteren kann ein
5 regelmäßig wiederholter Aufbau aus zumindest drei Nano-Photodioden unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit realisiert werden. Diese drei Nano-Photodioden können dann insbesondere eine bevorzugte spektrale Empfindlichkeit für die drei technischen Grundfarben blau, grün und rot aufweisen.

10

Ausbildungsformen der Erfindung werden nachfolgend anhand von Synthesebeispielen und schematischen Figuren zum weiteren Verständnis der Erfindung näher erläutert. Dabei zeigen:

15

Figuren 1a...c die Prozessstufen des Verfahrens nach der Erfindung und **Figuren 2a...d** in der Aufsicht die Herstellung eines Photodiodenarrays.

20 Im folgenden sind zwei Beispiele für die Abscheidung von insbesondere nanoskalierten Halbleiterstrukturen bei Raumtemperatur mit dem elektrochemischen Verfahren nach der Erfindung angegeben, aus denen die unterschiedliche Festlegung der einzelnen Verfahrensparameter (gewählte Precursorgase, Druck in der Abscheidkammer, Mischungsverhältnis der
25 Precursorgase, Spannung SONDENSITZE-SUBSTRAT, Tunnelstrom, Spannungspulshöhe, Spannungspulsdauer) hervorgeht. Die Festlegung der einzelnen Verfahrensparameter richtet sich im Einzelfall immer nach der abzuscheidenden chemischen Verbindung und ist durch eine begrenzte Durchführung von Versuchen ohne Weiteres individuell immer festlegbar.

30

Beispiel (I) – Nanostrukturierung von Kadmiumtellurid CdTe:

- 5 Verwendete Precursorgase mit den Precursorverbindungen DMCd und DETe
Die Abscheidungskammer (beispielsweise eines STM) wird von einem Basisdruck
 $p < 10^{-7}$ Pa mit den Precursorgasen auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ Pa gefüllt
(Durchfluss der Gase), wobei in der Gasphase ein Mischungsverhältnis von
DETe : DMCd = 2 eingestellt wird. Das STM wird bei einer Spannung am
10 Substrat von **-1 V** und einem Tunnelstrom von **2 nA** betrieben. Durch einen
Spannungspuls von **+ 5 V** an der Sondenspitze mit einer Dauer von ca. **1 s**
wird die Spaltung der verschiedenen Precursorverbindungen in den Precursor-
gasen, die Freigabe der erforderlichen Materialkomponenten Cd und Te und
deren Reaktion zu der chemischen Verbindung CdTe im eng begrenzten
15 Bereich unter der Sondenspitze erreicht, welche sich auf dem Substrat unter
der Sondenspitze abscheidet.

Beispiel (II) – Nanostrukturierung von Kupfergalliumdiselenid CuGaSe₂ :

- 20 Verwendete Precursorgase mit den Precursorverbindungen: Cu^I(hfac)(vtms),
TEGa, DTBSe
Die Abscheidungskammer (beispielsweise eines STM) wird von einem Basisdruck
 $p < 10^{-7}$ Pa mit den Precursorgasen auf einen Druck von 10^{-2} Pa gefüllt
25 (Durchfluss der Gase), wobei in der Gasphase ein Mischungsverhältnis von
Cu^I(hfac)(vtms) : TEGa :DTBSe = 1:1:100 eingestellt wird. Das STM wird bei
einer Spannung am Substrat von **-1 V** und einem Tunnelstrom von **1 nA**
betrieben. Durch einen Spannungspuls von **-7 V** an der Sondenspitze mit
einer Dauer von ca. **5 min** wird die Spaltung der verschiedenen
30 Precursorverbindungen in den Precursorgasen, die Freigabe der erforderlichen
Materialkomponenten Cu, Ga und Se und deren Reaktion zu der

gemeinsamen chemischen Verbindung CuGaSe_2 im eng begrenzten Bereich unter der Sondenspitze erreicht, welche sich auf dem Substrat unter der Sondenspitze abscheidet.

- 5 Die einzelnen Prozessstufen in den aufgezeigten Beispielen sind in der **Figur 1** zu **Beispiel 1** näher dargestellt. Oberhalb eines Substrates **S** ist eine mechanische Sondenspitze **ST**, beispielsweise von einem Scanning Tunneling Microscope **STM** dargestellt. In der Umgebung der Sondenspitze **ST** befinden sich in einer druckdicht abgeschlossenen Abscheidekammer **C** (Abscheidungs-
- 10 vorgänge unter Normaldruck- oder Durchflussbedingungen sind ebenfalls durchführbar) die Precursorgase **PG DMCd** und **DETe** mit den erforderlichen Materialkomponenten **Cd** und **Te** (**Figur 1a**). In der **Figur 1b** ist die Freigabe der Materialkomponenten **Cd** und **Te** aus den jeweiligen Precursorverbindungen unter Anlegen einer Spannung **U** zwischen der Sondenspitze **ST** und
- 15 dem Substrat **S** dargestellt. In der **Figur 1c** ist dann die Abscheidung von **CdTe** im eng begrenzten Bereich der Sondenspitze **ST** auf dem Substrat **S** dargestellt. Dabei kann die chemische Reaktion der gemäß **Figur 1b** freigegebenen Materialkomponenten **Cd** und **Te** zum halbleitenden Kadmiumtellurid **CdTe** bereits in der Gasphase, aber auch nach der Ablagerung auf
- 20 dem Substrat **S** unter dem Einfluss der Sondenspitze **ST** erfolgt sein.

In der **Figur 2** ist der Prozess für die Erzeugung eines spektral empfindlichen Photodiodenarrays **SPA** schematisch dargestellt. Im gewählten Ausführungsbeispiel werden drei Sorten nanoskalierte Photodioden **PD** mit

25 unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit erzeugt :

gestrichelte Kreise: CuGaS_2 mit $E_g = 2,5$ eV mit Spektralempfindlichkeit „blau“
 weiße Kreise: $\text{CuGa}(\text{Se},\text{S})_2$ mit $E_g = 2,2$ eV mit Spektralempfindlichkeit „grün“
 schwarze Kreise: $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ mit $E_g = 1,5$ eV mit Spektralempfindlichkeit „rot“

In einem ersten Schritt (**Figur 2a**) werden mittels einer Sondenspitze eines STM erste Nanopunkte N_1 (gestrichelte Kreise) aus einem lichtempfindlichen Halbleitermaterial in einem regelmäßigen Muster auf einem metallischen Substrat **S** abgeschieden. Die gewählten Precursorgase und deren Mischungsverhältnis in der Atmosphäre in der Abscheidekammer bestimmen die Zusammensetzung der abgeschiedenen Nanopunkte und damit deren Bandlücke E_g bzw. spektrale Empfindlichkeit. Anschließend wird die Zusammensetzung der Precursorgase in der Atmosphäre so verändert, beispielsweise durch Erhöhung des Anteils des Precursorgases mit der entsprechenden Materialkomponente, dass die Abscheidung nunmehr zu zweiten Nanopunkten N_2 (weiße Kreise) mit der gleichen chemischen Verbindung wie für die ersten Nanopunkte N_1 , aber mit einem anderen Mischungsverhältnis der einzelnen Materialkomponenten und damit mit einer anderen Bandlücke führt. Unter diesen Bedingungen werden dann an regelmäßig angeordneten Stellen auf dem Substrat **S** wiederum die neuen Nanopunkte N_2 gewachsen (**Figur 2b**). In einem dritten Schritt wird die prozentuale Zusammensetzung des Gasgemisches in der Atmosphäre wiederum verändert, um dritte Nanopunkte N_3 (schwarze Kreise) mit einer nochmals verschobenen Bandlücke an entsprechend zwischengelagerten Stellen auf dem Substrat **S** zu erzeugen (**Figur 2c**). In einem abschließenden Strukturierungsschritt mit dem Rastersondenmikroskop werden die Zwischenräume auf dem Substrat zwischen den Nanopunkten N_1, N_2, N_3 in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zum Isolator **IS** oxidiert (**Figur 2d**, graue Färbung). Durch das Aufbringen der p-leitenden Chalkopyrit-Nanopunkte auf ein metallisches Substrat entstehen daher jeweils Schottky-Kontakt-Photodioden **PD**. Es wurden drei verschiedene Photodioden **PD** mit jeweils anderer spektraler Empfindlichkeit strukturiert, die beispielsweise auf einem flexiblen Substrat als künstliche Retina für das menschliche Auge verwendet werden können, die Lichtsensoren im Bereich einiger Mikrometer benötigt. Aber auch laterale Abmessungen von 10 nm und kleiner sind realisierbar.

Derartige spektral empfindliche Photodiodenarrays **SPA** finden aber auch an vielen anderen Stellen Anwendungsmöglichkeiten. Andere optoelektronische Bauelemente mit einem durch Anwendung des Verfahrens nach der Erfindung besonders einfach, insbesondere nanostrukturierten und im Materialaufbau
5 weitgehend beliebig zusammengesetzten und auch veränderlichen Aufbau sind ebenfalls ohne Weiteres herstellbar.

10 **Bezugszeichenliste**

	C	Abscheidekammer
	IS	Isolator
	N	Nanopunkt
15	PD	Photodiode
	PG	Precursorgas
	S	Substrat
	SPA	spektral empfindliches Photodiodenarray
	ST	Sondenspitze
20	STM	Scanning Tunneling Microscope

Patentansprüche

1. Elektrochemisches Verfahren zur direkten nanostrukturierbaren Materialabscheidung auf einem Substrat durch Abscheidung zumindest einer Materialkomponente aus einer druck- und temperaturregelbaren Atmosphäre mit zumindest einem die Materialkomponente in einer Precursorverbindung enthaltenden Precursorgas unter dem Einfluss eines lokal eng begrenzten elektrischen Feldes, das spannungs- und zeitabhängig zwischen der bewegbaren, elektrisch leitenden Sondenspitze eines berührungsfrei abtastenden Mikroskops und dem Substrat aufgebaut ist, wobei die Precursorverbindung oberhalb eines vorgegebenen Spannungsschwellwertes aufgespalten und die herausgetrennte Materialkomponente im Bereich der Sondenspitze auf dem Substrat abgelagert wird,
- dadurch gekennzeichnet, dass
- mehrere Precursorgase (PG) mit jeweils einer anderen, eine andere Materialkomponente (Cd, Te) enthaltenden Precursorverbindung (DMCd, DETe) in einem Gasgemisch mit einem einstellbaren Mischungsverhältnis simultan oder sequenziell eingesetzt werden und die aus den aufgespaltenen, verschiedenen Precursorverbindungen (DMCd, DETe) herausgetrennten Materialkomponenten (Cd, Te) entsprechend dem gewählten Mischungsverhältnis eine gemeinsame chemische Verbindung (CdTe) eingehen, die auf dem Substrat (S) lokal abgelagert wird.
2. Elektrochemisches Verfahren nach Anspruch 1,
- dadurch gekennzeichnet, dass
- als Materialkomponenten Elemente der chemischen Gruppen V und/oder VI (Te) eingesetzt werden, die mit anderen Materialkomponenten der chemischen Gruppen I, II (Cd), III und/oder IV zu einem Verbindungshalbleiter (CdTe) als gemeinsame chemische Verbindung miteinander reagieren.

3. Elektrochemisches Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Verbindungshalbleiter ein Chalkopyrit aus dem Materialsystem (Cu,
Ag)(Ga, In, Al)(O, S, Se)₂ gebildet wird.

5

4. Elektrochemisches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Einsatz der Precursorgase (PG) und/oder deren Mischungsverhältnis im
Gasgemisch während eines Abscheidvorgangs zeitlich variiert wird.

10

5. Elektrochemisches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
alle Parametervariationen in Abhängigkeit von der abzuscheidenden gemein-
samen chemischen Verbindung (CdTe) rechnerunterstützt ermittelt und
gesteuert werden.

15

6. Elektrochemisches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
ein flexibles Substrat (S) verwendet wird.

20

7. Halbleiterbauelement, das mit dem elektrochemischen Verfahren nach
einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt wird,
gekennzeichnet durch
eine Ausbildung als lichtabsorbierende Photodiode (PD) oder als
lichtemittierende Leuchtdiode oder als Array davon.

25

8. Halbleiterbauelement nach Anspruch 7,
gekennzeichnet durch
eine Ausbildung als Array (SPA), dessen Photo- (PD) oder/und Leuchtdioden
eine unterschiedliche spektrale Absorptions- respektive Emissionsfähigkeit
aufweisen.

30

9. Halbleiterbauelement nach Anspruch 8,
gekennzeichnet durch

- 5 eine Ausbildung als Array (SPA) mit einem regelmäßig wiederholten Aufbau aus mehreren Photo- (PD) oder/und Leuchtdioden mit unterschiedlicher spektraler Absorptions- respektive Emissionsfähigkeit.

10 **10. Halbleiterbauelement nach einem der Ansprüche 7 bis 9, gekennzeichnet durch**

eine isolierende Oxidschicht (IS) zwischen den einzelnen Photo- (PD) oder/und Leuchtdioden und eine halbleitende Deckschicht mit den Photo- (PD) oder/und Leuchtdioden entgegengesetzter Ladungsleitung.

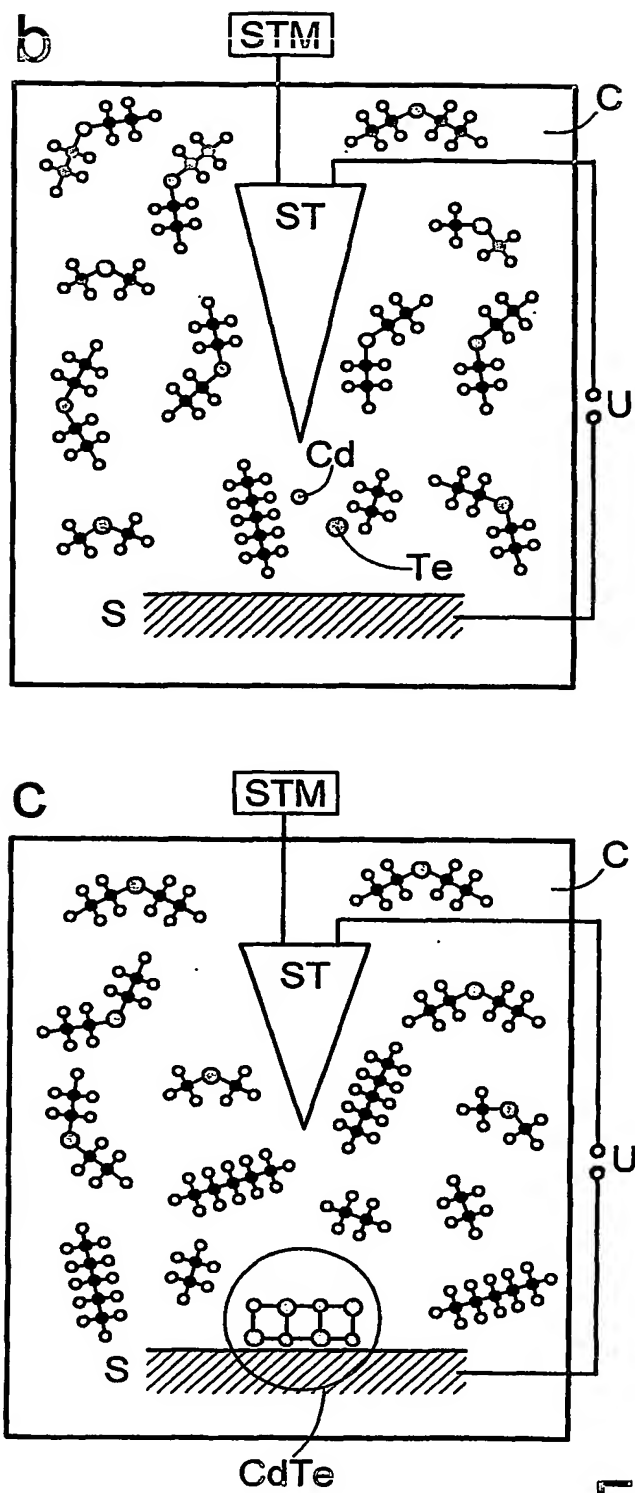


Fig. 1

1/2

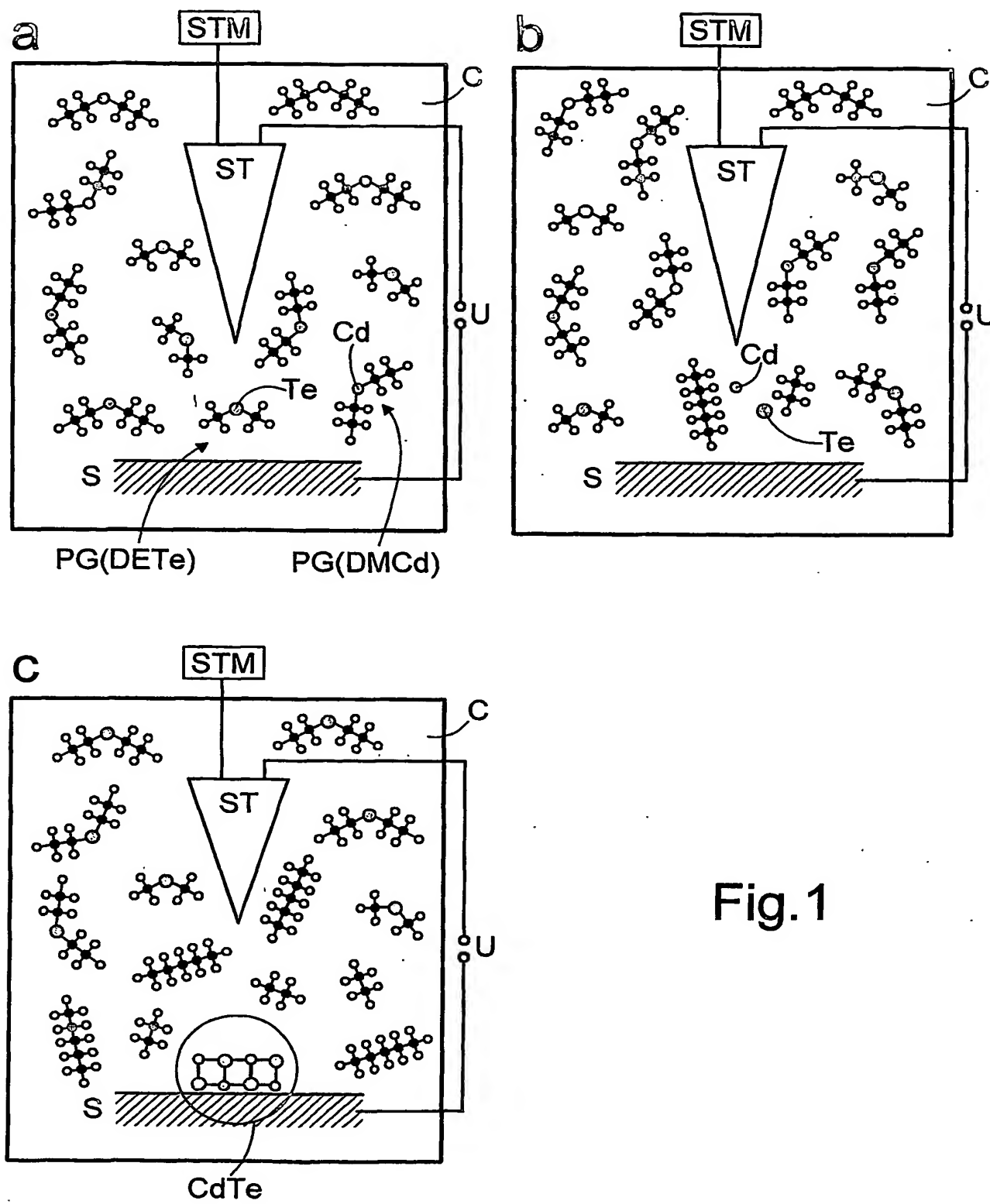


Fig.1

2/2

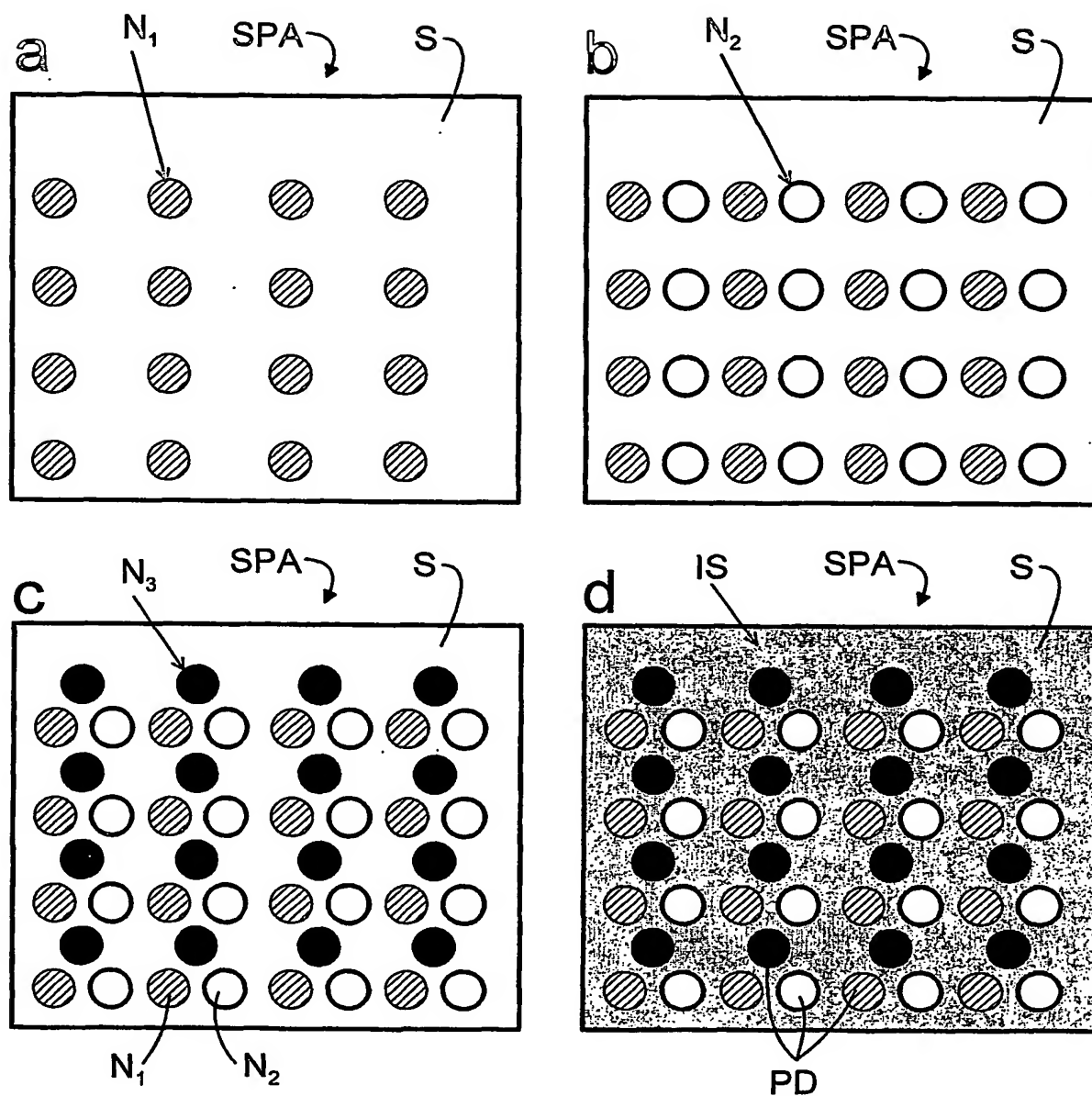


Fig 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/000748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C16/44 C23C16/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, IBM-TDB, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0181, no. 20 (E-1516), 25 February 1994 (1994-02-25) & JP 5 315645 A (SHARP CORP), 26 November 1993 (1993-11-26)	7-9
Y	abstract; figures 1-6	3
X	US 5 789 766 A (WRIGHT PHIL ET AL) 4 August 1998 (1998-08-04) claims 1-7; figures 1-3	7-10
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 2004

Date of mailing of the international search report

23/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lavéant, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2004/000748

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MARCHI F ET AL: "Direct patterning of noble metal nanostructures with a scanning tunneling microscope" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B: MICROELECTRONICS PROCESSING AND PHENOMENA, AMERICAN VACUUM SOCIETY, NEW YORK, NY, US, vol. 18, no. 3, May 2000 (2000-05), pages 1171-1176, XP012008167 ISSN: 0734-211X cited in the application page 1171, column 2, line 8 - page 1175, column 2, line 12; figure 1; table 1	1-5
Y	WO 02/084729 A (HAHN MEITNER INST BERLIN GMBH ; SCHEER ROLAND (DE); PIETZKER CHRISTIAN) 24 October 2002 (2002-10-24) page 5, line 11 - page 6, line 26; claims 1,2	1-5
A	WRIGHT ANDREW: "Catching the action on camera to grow thin films" MATER WORLD; MATERIALS WORLD 1999 INST OF MATERIALS, BRENTWOOD, ENGL, vol. 7, no. 7, 1999, pages 409-411, XP001194879 page 409 - page 411; figures 1-4	1-10
A	EP 1 243 553 A (JAPAN SCIENCE & TECH CORP) 25 September 2002 (2002-09-25) claims 1-4; figures 1,2	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2004/000748

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 5315645	A	26-11-1993	JP 2866527 B2	08-03-1999
US 5789766	A	04-08-1998	NONE	
WO 02084729	A	24-10-2002	DE 10119463 A1	24-10-2002
			WO 02084729 A2	24-10-2002
			EP 1380050 A2	14-01-2004
			US 2004115938 A1	17-06-2004
EP 1243553	A	25-09-2002	JP 3544353 B2	21-07-2004
			JP 2002160909 A	04-06-2002
			EP 1243553 A1	25-09-2002
			WO 0242203 A1	30-05-2002
			US 2003003043 A1	02-01-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/000748

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C16/44 C23C16/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte(r) Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, IBM-TDB, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0181, Nr. 20 (E-1516), 25. Februar 1994 (1994-02-25) & JP 5 315645 A (SHARP CORP), 26. November 1993 (1993-11-26)	7-9
Y	Zusammenfassung; Abbildungen 1-6	3
X	US 5 789 766 A (WRIGHT PHIL ET AL) 4. August 1998 (1998-08-04) Ansprüche 1-7; Abbildungen 1-3	7-10
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lavéant, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>MARCHI F ET AL: "Direct patterning of noble metal nanostructures with a scanning tunneling microscope"</p> <p>JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B: MICROELECTRONICS PROCESSING AND PHENOMENA, AMERICAN VACUUM SOCIETY, NEW YORK, NY, US, Bd. 18, Nr. 3, Mai 2000 (2000-05), Seiten 1171-1176, XP012008167</p> <p>ISSN: 0734-211X</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Seite 1171, Spalte 2, Zeile 8 - Seite 1175, Spalte 2, Zeile 12; Abbildung 1; Tabelle 1</p>	1-5
Y	<p>-----</p> <p>WO 02/084729 A (HAHN MEITNER INST BERLIN GMBH ; SCHEER ROLAND (DE); PIETZKER CHRISTIAN) 24. Oktober 2002 (2002-10-24)</p> <p>Seite 5, Zeile 11 - Seite 6, Zeile 26; Ansprüche 1,2</p>	1-5
A	<p>-----</p> <p>WRIGHT ANDREW: "Catching the action on camera to grow thin films"</p> <p>MATER WORLD; MATERIALS WORLD 1999 INST OF MATERIALS, BRENTWOOD, ENGL, Bd. 7, Nr. 7, 1999, Seiten 409-411, XP001194879</p> <p>Seite 409 - Seite 411; Abbildungen 1-4</p>	1-10
A	<p>-----</p> <p>EP 1 243 553 A (JAPAN SCIENCE & TECH CORP) 25. September 2002 (2002-09-25)</p> <p>Ansprüche 1-4; Abbildungen 1,2</p> <p>-----</p>	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/000748

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 5315645	A	26-11-1993	JP	2866527 B2	08-03-1999
US 5789766	A	04-08-1998	KEINE		
WO 02084729	A	24-10-2002	DE	10119463 A1	24-10-2002
			WO	02084729 A2	24-10-2002
			EP	1380050 A2	14-01-2004
			US	2004115938 A1	17-06-2004
EP 1243553	A	25-09-2002	JP	3544353 B2	21-07-2004
			JP	2002160909 A	04-06-2002
			EP	1243553 A1	25-09-2002
			WO	0242203 A1	30-05-2002
			US	2003003043 A1	02-01-2003